第27卷 第5期 腐蚀科学与防护技术 Vol.27 No.5
2015年9月 CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY Sep. 2015

4种铸造镁合金在SBF溶液中的腐蚀行为研究

赵景茂[1,2] 李 彤[1] 赵旭辉[1,2]
1. 北京化工大学材料科学与工程学院 北京 100029;
2. 北京化工大学材料电化学过程与技术北京市重点实验室 北京 100029

摘要:比较了ZK60、AM60、AZ31和AZ91D等4种铸造镁合金在SBF模拟体液中浸泡72 h的腐蚀性能。利用SEM观察了镁合金腐蚀后的显微形貌,根据失重法计算了镁合金的腐蚀速率,采用极化曲线和电化学阻抗方法进一步评价了镁合金的耐蚀性。研究表明,AZ91D合金腐蚀速率最低,并且呈均匀腐蚀。AZ31合金耐蚀性最差,且点蚀严重,AM60和ZK60合金的耐蚀性相近。

关键词:镁合金 腐蚀 模拟体液
中图分类号:TG172 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-6495(2015)05-0444-05

Corrosion Behavior of Four Cast Magnesium Alloys in Simulated Body Fluid

ZHAO Jingmao[1,2], LI Tong[1], ZHAO Xuhui[1,2]

1. College of Material Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;
2. Beijing Key Laboratory of Electrochemical Process and Technology for Materials, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

Abstract: Corrosion behaviour of four cast magnesium alloys (ZK60, AM60, AZ31 and AZ91D) was investigated in a simulated body fluid (SBF) for 72 h by weight-loss method, as well as electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and potentiodynamic polarization measurements. Their surface morphology after immersion tests was observed by scanning electron microscopy (SEM). The results show that among the four alloys, AZ91D exhibits uniform corrosion with the lowest corrosion rate; AZ31 suffers serious pitting corrosion with the highest corrosion rate; while AM60 and ZK60 alloys exhibit similar corrosion behavior.

Key words: magnesium alloy, corrosion, simulated body fluid

1 前言

镁合金作为新型可降解医用材料与其它临床应用金属材料相比,镁合金具有以下优点:镁合金密度 (1.74~2.0 g/cm^3) 与人骨密度 (1.8~2.1 g/cm^3) 相近,断裂韧性高,其弹性模量和抗屈服强度比其它金属材料更接近人骨,是与骨具有最好的生物力学相容性的金属材料[1]。作为可降解生物材料,镁合金中的全部元素都将溶解在体内,其中的Mg,Zn和Mn都是人体必需微量元素,而其它元素日分解量也都在安全范围之内,保证了镁合金作为生物材料的安全性[2]。但因为Mg的化学性质活泼,在人体环境中容易腐蚀,且腐蚀速率过快,会在植入处康复前就丧失力学性能[3]。所以,镁合金在体内的耐蚀性对其是否能成为合格生物材料来说至关重要。

目前对于镁合金可降解材料的研究,除了镁合金加工成型外,其它方法所用的镁合金主要为各牌号的商用镁合金,而关于哪种牌号的镁合金更适于

定稿日期:2014-12-15
作者简介:赵景茂,男,1965年生,博士,教授
通讯作者:赵景茂,E-mail:jingmaozhao@126.com,研究方向为镁及铝合金表面改性与防护,油田缓蚀剂研究与应用
DOI:10.11903/1002.6495.2014.348

作为生物材料，目前还未见相关报道。本文主要比较了几种常用镁合金的耐蚀性。

2 实验方法

实验选用ZK60、AM60、AZ31和AZ91D 4种商用铸造镁合金，成分如表1所示。试样尺寸为35 mm×35 mm×2 mm，用240#、600#、1000#水砂纸打磨至光滑，打磨试样依次用乙醇、丙酮清洗后，吹风机吹干，并用白胶将PVC管密封在镁合金表面。

腐蚀介质人体模拟液(SBF)[4]成分为：Na^+ 142.0，K^+ 5.0，Ca^{2+} 2.5，Mg^{2+} 1.5，HCO_3^- 27.0，HPO_4^{2-} 1.0，Cl^- 103.0，SO_4^{2-} 0.5。用HCl调节溶液pH值为7.4。将4组试样浸泡在SBF模拟液中，浸泡时间为72 h，水浴恒温37 ℃，浸泡36h后更换一次溶液。试样取出后用酸洗液(200 g/L CrO_3+10 g/L $AgNO_3$)[5]浸泡1 min，洗去腐蚀产物，然后依次用去离子水、乙醇、丙酮清洗后吹干称重。

用失重法计算试样的腐蚀速率(V，mm/a)，计算公式[6]如下：

$$V=\frac{m_o-m_t}{\rho St}\times 8.76\times 10^4 \qquad (1)$$

式中，m_o为试样腐蚀前质量，g；m_t为试样腐蚀后质量，g；ρ为镁合金密度，g/cm³；S为试样腐蚀面积，cm²；t为腐蚀时间，h。

电化学测试采用2273电化学工作站，采用三电极体系，其中镁合金试样作为工作电极，其工作面积为1 cm²，辅助电极为铂电极，参比电极为饱和甘汞电极(SCE)。在电化学阻抗谱(EIS)和动电位极化曲线测试前监测开路电位，以确保测试前电位达到稳定值。EIS测试交流信号振幅为10 mV，频率范围为10^5~10^{-2} Hz，动电位极化曲线测试扫描速率为1 mV/s。文中列出的电位数值均相对于SCE。

利用扫描电子显微镜(SEM，S4700)观察合金表面形貌，能谱分析(EDS，Genesis60)分析腐蚀产物成分，X射线衍射(XRD，2500VB2+PC)分析镁合金表面腐蚀产物的相组成。

3 结果与分析

3.1 失重实验结果

表2为4种镁合金浸泡72 h的失重实验结果。结果表明，AZ91D镁合金的腐蚀速率明显低于其它3种镁合金，其次是AM60和ZK60，AZ31耐蚀性最差。从试片腐蚀后外观来看，AZ91D呈均匀腐蚀，没有点蚀产生，但表面能观察到团簇的腐蚀斑，这可能是由于合金铸造过程中成分不均匀导致的。AM60和ZK60镁合金表面有点蚀发生，但点蚀坑较少。AZ31表面点蚀严重。

图1为浸泡过的镁合金试样经酸洗液处理，去除腐蚀产物后的SEM形貌。由图1可知，AM60和ZK60镁合金表面遍布腐蚀沟和腐蚀孔，AZ31镁合金由于表面整体减薄严重，并不呈现沟壑状，存在较多腐蚀孔。相比之下，AZ91D镁合金表面基本完整，呈均匀腐蚀，没有点蚀发生。

此外，试片刚浸入SBF溶液时反应放出气体剧烈，当浸泡进行到第3 d时，气体生成速率显著降低，这是由于镁合金表面生成了一层腐蚀产物($Mg(OH)_2$，MgO)，减缓了镁合金的进一步腐蚀。

3.2 表面形貌分析

观察浸泡72 h后镁合金表面形貌(图2)，腐蚀产物均为片层状龟裂结构。从致密度上看，AZ91D镁合金表面腐蚀产物最为致密，相比之下能够更好的减缓腐蚀。AZ31镁合金表面腐蚀产物疏松，裂纹较

表1 4种镁合金化学成分[5]

Table 1 Chemical compositions of four magnesium alloys[5]

(mass fraction / %)

Alloy	Al	Zn	Mn	Zr	Cu	Fe	Ni	Si	Mg
ZK60	---	4.8~6.2	---	0.45	---	---	---	---	Bal.
AM60	5.5~6.5	0.22	0.13	---	0.35	---	0.03	0.50	Bal.
AZ31	2.5~3.5	0.6~1.4	0.15~0.4	---	0.05	0.005	—	---	Bal.
AZ91D	8.5~9.5	0.45~0.9	0.17	---	0.015	0.004	0.001	0.05	Bal.

表2 4种镁合金在SBF溶液中浸泡72 h的腐蚀速率

Table 2 Corrosion rates of four magnesium alloys after immersion in SBF for 72 h

Grade	Corrosion rate / mm·a^{-1}	Description
ZK60	2.6791	Several pits on the surface
AM60	1.9573	Several pits on the surface
AZ31	3.1404	Many pits distributed evenly across the surface
AZ91D	1.1047	No macroscopic pitting observed

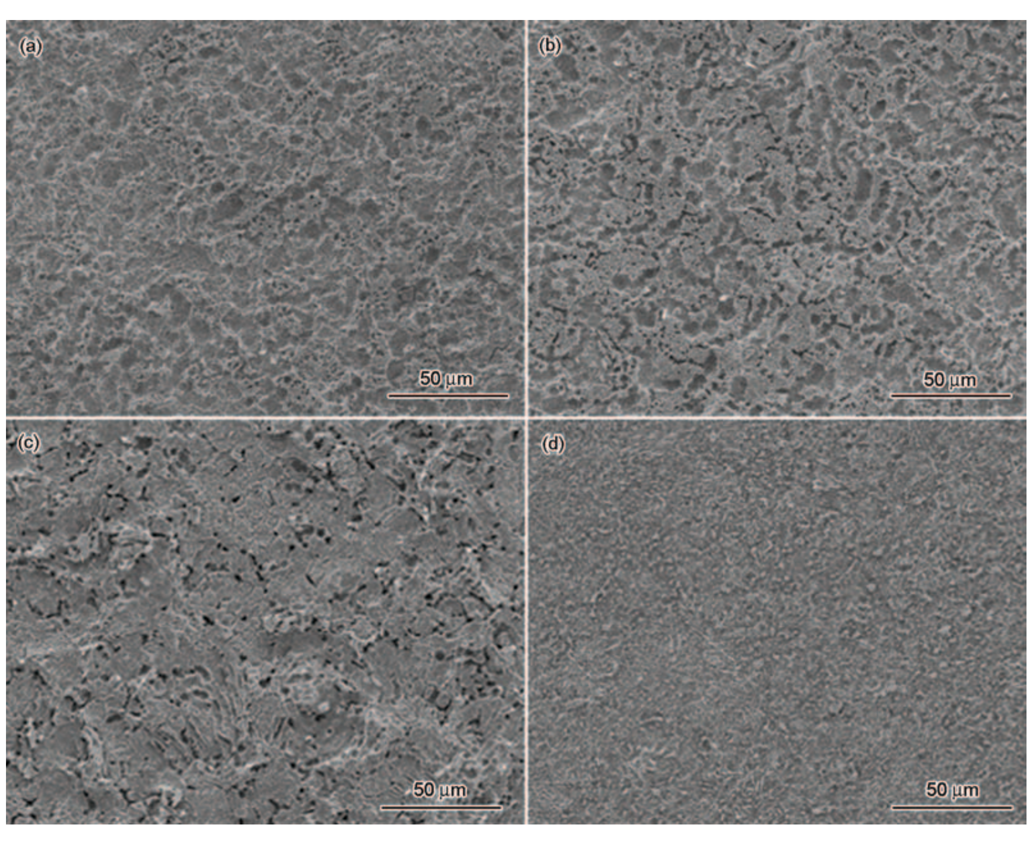


图1 4种镁合金在SBF溶液中浸泡72 h后基体表面形貌

Fig.1 SEM images of ZK60 (a), AM60 (b), AZ31 (c) and AZ91D (d) magnesium alloys after soaked in SBF for 72 h

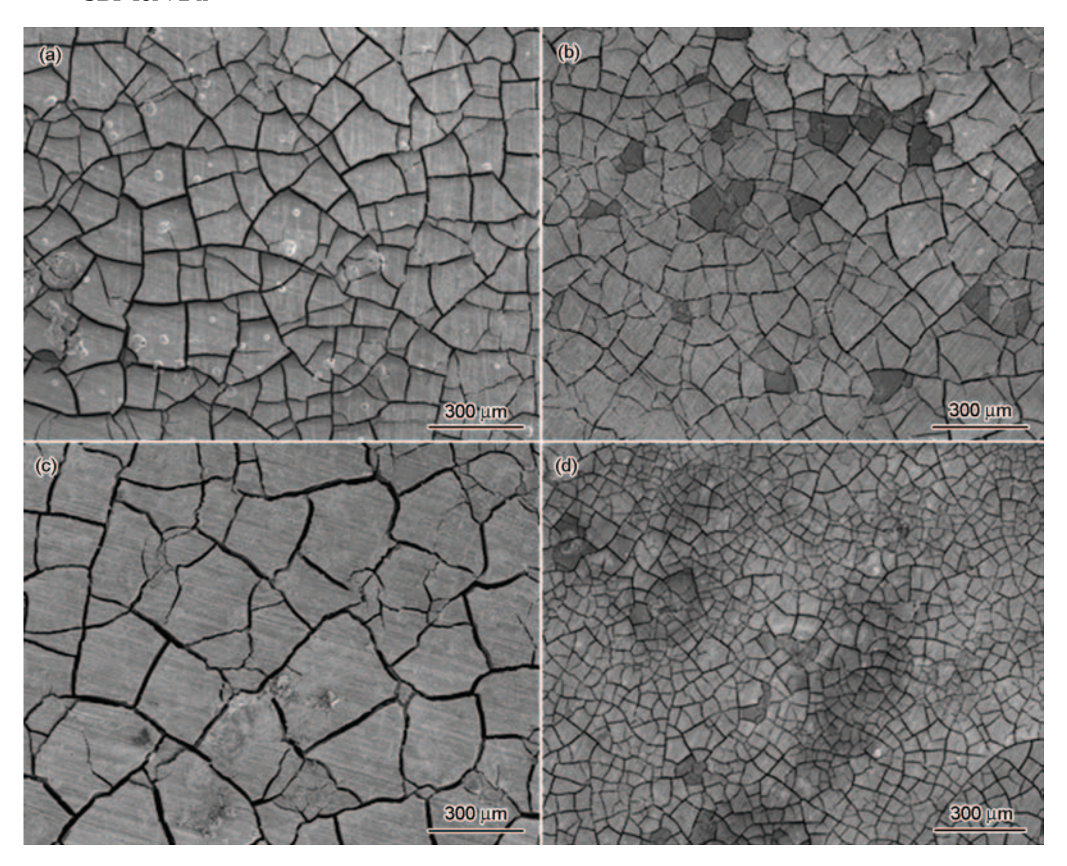
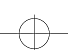


图2 4种镁合金在SBF溶液中浸泡72 h后腐蚀产物表面形貌

Fig.2 SEM images of corrosion products of ZK60 (a), AM60 (b), AZ31 (c) and AZ91D (d) magnesium alloys soaked in SBF for 72 h



宽大，使溶液更易渗透腐蚀产物层，继续腐蚀镁合金基体。ZK60和AM60镁合金腐蚀产物龟裂程度相似，但ZK60镁合金表面腐蚀产物与基体结合并不紧密，裂纹较宽，减缓腐蚀速率逊于AM60镁合金。

表3为4种镁合金在SBF溶液中浸泡72 h后表面腐蚀产物的EDS测试结果，其中Mg，Al和Zn主要来源于镁合金，而O，Ca，P和Cl则是来源于溶液并沉积在镁合金表面的。经过72 h的浸泡，4种镁合金表面均有Ca，P的沉积，这两种元素都是骨形成的必须成分，会进一步诱导成骨细胞生长和钙盐沉积，刺激骨生长，有力地说明了镁合金作为优良生物材料的可行性[8,9]。

Mg具有很低的标准电极电位，与其他金属接触就会成为电化学腐蚀中的阳极溶解，发生电偶腐蚀。镁合金的腐蚀主要是α相的腐蚀过程，合金元素的固溶对α相的腐蚀行为有着较大的影响，一般α相的腐蚀速度随着其中的固溶元素含量的升高而降低。此外，镁与合金元素生成的金属间化合物β相，其本身不易腐蚀，构成电偶腐蚀的阴极相：当β相的量较高，且分布连续、均匀、细致时，α相晶粒被β相几乎完全隔开，这样腐蚀很难从一个α相晶粒扩展到下一个晶粒，起到了阻挡腐蚀的作用；当β相量较少，且分布不连续，这样腐蚀很容易扩散，此时β相主要起电偶腐蚀加速作用[5]。

图3为4种镁合金在SBF溶液中浸泡72 h后表面腐蚀产物的XRD检测结果。可以看出，ZK60、AM60和AZ31镁合金表面只检测到基体的α相衍射峰，峰位基本相同，只在强度上有略微差别。AZ91D呈现出镁合金基体的α相和β相$Al_{12}Mg_{17}$的衍射峰。

结合4种镁合金的腐蚀速率，可以推测：AZ91D镁合金中Mg与Al有效固溶，减缓了α相的腐蚀，同时由于β相$Al_{12}Mg_{17}$含量较高并且连续分布在合金表面，可以阻挡α相腐蚀的进一步进行，从而降低镁合金腐蚀速率。而ZK60、AM60和AZ31镁合金由于其中的合金元素与Mg的固溶度较低或Al含量不高，不能形成连续分布的β相，不能阻止腐蚀的发生[10]。

镁合金在SBF溶液中的腐蚀机理[1,7]如下：

$$Mg + 2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + H_2 \quad (1)$$

$$Mg(OH)_2 + 2Cl^- \rightarrow MgCl_2 + 2OH^- \quad (2)$$

$$Mg(OH)_2 \rightarrow MgO + H_2O \quad (3)$$

镁合金表面的$Mg(OH)_2$会脱水分解，生成脆弱的MgO，进而使表面腐蚀产物产生大量裂纹，失去保护作用。

EDS结果显示，AZ91D镁合金表面能检测到少量的Cl，而其它3种镁合金表面没有检测到Cl，其原因有待进一步研究。

3.3 电化学测试分析

图4为4种镁合金在SBF溶液中的极化曲线。可以看出，4条曲线阴阳极趋势基本相同，说明它们具有相同的腐蚀机理。

对极化曲线拟合后得到阳极Tafel斜率 (β_a)、阴极Tafel斜率 (β_c)、腐蚀电位 (E_{corr}) 和腐蚀电流密度 (I_{corr})，见表4。从表4中可以看出，4种镁合金腐蚀电位相差不大，但腐蚀电流密度有较大的区别。AZ91D镁合金与其它3种相比降低了近一个数量级，表现出了较好的耐蚀性。

图5是4种镁合金在SBF溶液中的Nyquist图，可见其包含两个容抗弧，显示出典型的镁合金腐蚀特点[5]。不同镁合金的两个容抗弧半径均有所不同，其中AZ31镁合金两个容抗弧半径明显最小，其它3种镁合金的容抗弧半径则依次有所增大，与

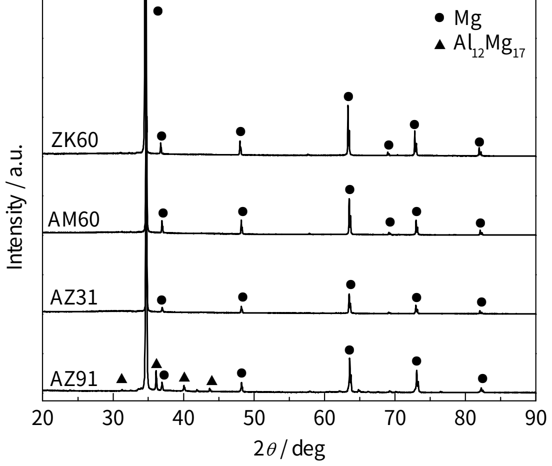


图3 4种镁合金在SBF溶液中浸泡72 h后表面腐蚀产物XRD谱

Fig.3 XRD spectra of corrosion products of magnesium alloys soaked in SBF for 72 h

表3 4种镁合金在SBF溶液中浸泡72 h后表面腐蚀产物EDS分析

Table 3 EDS analysis of corrosion products of magnesium alloys soaked in SBF for 72 h

Alloy	Mg	Al	Zn	O	Ca	P	Cl
ZK60	6.61	6.26	---	47.65	18.89	15.55	---
AM60	6.87	5.96	2.30	46.27	19.10	14.46	---
AZ31	9.18	9.70	---	43.69	13.70	17.74	1.79
AZ91D	9.18	9.70	---	43.69	13.70	17.74	1.79

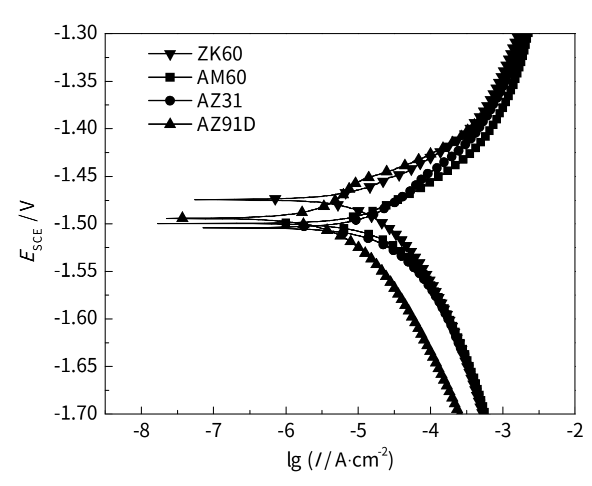


图4 4种镁合金在SBF溶液中的极化曲线

Fig.4 Potentiodynamic polarization curves of magnesium alloys in SBF

表4 4种镁合金在SBF溶液中的电化学参数

Table 4 Electrochemical parameters of polarization curves for magnesium alloys in SBF

Alloy	β_a mV·dec^{-1}	β_c mV·dec^{-1}	E_{corr} V	I_{corr} μA·cm^{-2}
ZK60	77	168	−1.47	26.8
AM60	56	106	−1.50	20.3
AZ31	109	177	−1.50	40.8
AZ91	61	130	−1.49	5.3

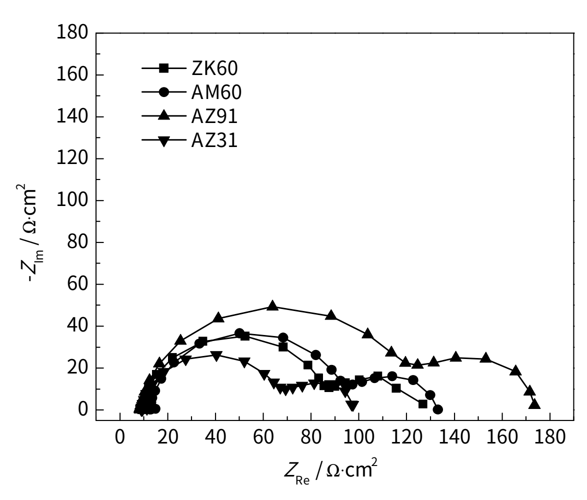


图5 4种镁合金在SBF溶液中的Nyquist图

Fig.5 Nyquist plots of magnesium alloys in SBF

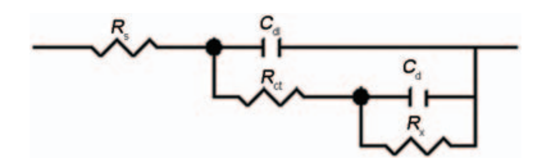


图6 4种镁合金在SBF溶液中测得的EIS图谱拟合的等效电路

Fig.6 Equivalent circuit used to fit the abtained impedance spectra for magnesium alloys

表5 4种镁合金在SBF溶液中测得的Nyquist图谱拟合参数

Table 5 Electrochemical parameters of impedance for magnesium alloys in SBF

Alloy	R_s Ω·cm^{-2}	R_{ct} Ω·cm^{-2}	C_{dl} μF·cm^{-2}	R_x Ω·cm^{-2}	C_d μF·cm^{-2}
ZK60	9.680	75.01	39.412	34.91	9198.4
AM60	13.070	79.06	47.215	36.26	10192
AZ31	9.512	56.40	55.330	28.88	8558.3
AZ91D	9.108	105	51.616	53.79	4997.5

Nyquist图拟合参数结果一致。

图6为EIS图谱拟合的等效电路。其中R_s为溶液电阻，R_{ct}为电荷转移电阻，R_x为膜电阻。拟合结果见表5。由表5数据可以看出，AZ31镁合金R_{ct}和R_x均小于其它3种镁合金，而ZK60与AM60镁合金则相差较少，与失重以及极化曲线得出的结果一致。

4 结论

ZK60，AM60，AZ91D和AZ31 4种镁合金在SBF溶液环境中均有Ca、P在表面沉积，说明镁合金可作为生物材料并存在诱导骨生长的能力。

AZ91D镁合金耐蚀性明显优于AZ31，ZK60和AM60镁合金。AZ91D表现为均匀腐蚀，ZK60和AM60表面出现少量点蚀孔，而AZ31表面点蚀严重。从电化学测试结果来看，AZ91D镁合金同样表现出较好的耐蚀性，在今后镁合金作为生物材料的研究中可以优先考虑使用AZ91D镁合金。

参考文献

[1] Staiger M P, Pietak A M, Huadmai J, et al. Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterialsl: A review [J]. Biomaterials, 2006, 27(9): 1728

[2] 顾雪楠, 郑玉峰. 可作为生物材料的腐蚀降解性镁合金 [A]. 第十二届全国青年材料科学技术研讨会论文集 [C]. 南京, 2009: 374

[3] 张佳, 宗阳, 付彭怀等. 镁合金在生物医用材料领域的应用及发展前景 [J]. 中国组织工程研究与临床康复, 2009, 13(29): 5747

[4] 宋光铃, 宋诗哲. 镁在人体模拟溶液中的腐蚀行为 [J]. 物理化学学报, 2006, 22(10): 1222

[5] 宋光铃. 镁合金腐蚀与防护 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006

[6] Kokubo T, Takadama H. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? [J]. Biomaterials, 2006, 27(15): 2907

[7] Xin Y, Liu C, Zhang X, et al. Corrosion behavior of biomedical AZ91 magnesium alloy in simulated body fluids [J]. J. Mater. Res., 2007, 22(07): 2004

[8] 于方丽, 周永强, 张卫珂等. 羟基磷灰石生物材料的研究现状、制备及发展前景 [J]. 陶瓷, 2006, (2): 7

[9] 杨柯, 谭丽丽, 任伊宾等. AZ31镁合金的生物降解行为研究 [J]. 中国材料进展, 2009, 28(2): 26

[10] 夏兰廷, 高珊, 罗小萍等. 影响镁合金腐蚀性能的因素分析 [J]. 铸造, 2005, 54(8): 794

